

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01805340.8

[51] Int. Cl.

H01M 4/86 (2006.01)

H01M 8/10 (2006.01)

H01M 8/02 (2006.01)

H01M 4/88 (2006.01)

H01M 8/04 (2006.01)

B01J 23/56 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年5月13日

[11] 授权公告号 CN 100487963C

[22] 申请日 2001.1.18 [21] 申请号 01805340.8

[30] 优先权

[32] 2000.1.18 [33] US [31] 09/484,267

[32] 2000.6.26 [33] US [31] 09/604,297

[86] 国际申请 PCT/IL2001/000055 2001.1.18

[87] 国际公布 WO2001/054216 英 2001.7.26

[85] 进入国家阶段日期 2002.8.20

[73] 专利权人 特拉维夫大学未来技术发展有限合伙公司

地址 以色列特拉维夫

[72] 发明人 E·佩莱德 T·杜德瓦尼

A·默尔曼 A·阿哈隆

[56] 参考文献

WO9944245A 1999.9.2

审查员 张莉_3

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 任宗华

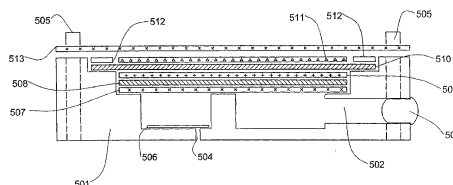
权利要求书4页 说明书22页 附图12页

[54] 发明名称

具有质子传导膜的燃料电池

[57] 摘要

本发明提供燃料跨越减小、对金属离子杂质敏感性减小、并可在宽温度范围工作的改进的低成本燃料电池。本发明还提供改进的催化剂制备方法和用于 H₂/O₂ 燃料电池的新型整体流场系统。



1. 一种燃料电池，其包括阳极端、阴极端和固态电解质膜，所述阳极端包括阳极和用于向阳极提供燃料的装置，所述阴极端包括阴极和用于向阴极提供氧的装置，所述固态电解质膜放置在所述阴极和所述阳极之间，其中所述燃料为燃料水溶液形式或所述燃料是氢，并且所述固态电解质膜是具有直径等于或小于 1.5nm 的微孔的质子传导膜，所述膜包括：

(i) 5 体积%到 60 体积%的对酸有良好吸收能力的不导电纳米尺寸无机粉末，所述粉末选自 SiO_2 、 ZrO_2 、 B_2O_3 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、Ti 的氢氧化物、Al 的氢氧化物、B 的氢氧化物、Zr 的氢氧化物、Ti 的氧-氢氧化物、Al 的氧-氢氧化物、B 的氧-氢氧化物、Zr 的氧-氢氧化物及所述 SiO_2 、 ZrO_2 、 B_2O_3 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、Ti 的氢氧化物、Al 的氢氧化物、B 的氢氧化物、Zr 的氢氧化物、Ti 的氧-氢氧化物、Al 的氧-氢氧化物、B 的氧-氢氧化物和 Zr 的氧-氢氧化物的任意组合；

(ii) 10 体积%到 90 体积%的酸或酸的水溶液；以及

(iii) 5 体积%到 50 体积%的与所述酸、氧和所述燃料化学相容的聚合物粘合剂。

2. 如权利要求 1 所述的燃料电池，其中所述膜包括 8 体积%到 30 体积%的对酸有良好吸收能力的不导电纳米尺寸无机粉末。

3. 如权利要求 1 所述的燃料电池，其中所述膜包括 30 体积%到 80 体积%的酸或酸的水溶液。

4. 如权利要求 1 所述的燃料电池，其中所述膜包括 12 体积%到 40 体积%的与所述酸、氧和所述燃料化学相容的聚合物粘合剂。

5. 如权利要求 1 所述的燃料电池，其中所述质子传导膜中的所述聚合物粘合剂选自聚偏二氟乙烯、聚偏二氟乙烯六氟丙烯、聚四氟乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚磺酰胺、聚丙烯酰胺、聚氯乙烯、丙烯腈、聚氟乙烯、聚三氟氯乙烯及其任意组合。

6. 如权利要求 1 所述的燃料电池，其中所述质子传导膜中的所述

酸选自烷基磺酸、芳基磺酸、聚氟烯磺酸、全氟烯磺酸、聚氟芳基磺酸、全氟芳基磺酸以及高达 50% 的氢或氟原子被氯原子取代的上述全氟或聚氟酸、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{HO}_3\text{S}(\text{CF}_2\text{CH}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2\text{CH}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{HO}_3\text{S}(\text{CF}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$ 、纳菲昂离聚物、硫酸、氨基磺酸、磷酸及其混合物，其中 n 为 0 到 9 的一个整数。

7. 如权利要求 6 所述的燃料电池，其中聚氟芳基磺酸为聚氟苯、聚氟甲苯或聚氟苯乙烯磺酸。

8. 如权利要求 6 所述的燃料电池，其中全氟芳基磺酸为全氟苯、全氟甲苯或全氟苯乙烯磺酸。

9. 如权利要求 6 所述的燃料电池，其中 n 为 0 到 5 的一个整数。

10. 如权利要求 1 所述的燃料电池，其中所述质子传导膜还在其微孔中包括水合二氧化硅或硅酸的纳米颗粒。

11. 如权利要求 1 所述的燃料电池，所述质子传导膜还在其微孔中包括一种选自 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 和 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 的杂多酸。

12. 如权利要求 1 所述的燃料电池，其中所述酸水溶液还包括一种选自 ZnSO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 MgSO_4 、 NiSO_4 、 CoSO_4 、 MnSO_4 、 Na_2SO_4 、 K_2SO_4 、 Cs_2SO_4 的盐，其中盐对酸的摩尔比在 1:10 和 10:1 之间，或者包括一种选自 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 40\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 29\text{H}_2\text{O}$ 的杂多酸，只要所述盐或杂多酸在所述燃料电池工作时不会导致固体沉淀。

13. 如权利要求 1 所述的燃料电池，其中阳极、阴极和质子传导膜形成单一结构的元件。

14. 如权利要求 1 所述的燃料电池，其中所述质子传导膜中的所述酸是直接或通过选自 $-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-(\text{CF}_2)_n-$ 、 $-(\text{CF}_2\text{CH}_2)_m-$ 的有机片断 R、全氟芳基、聚氟芳基、全氟苯乙烯、聚氟苯乙烯和其中高达 50% 的氢或氟原子被氯原子取代的上述有机片断 R 与所述质子传导膜中的无机粉末化学结合在一起的磺酸，其中 n 是从 1 到 10 的整数， m 是从 1 到 5 的整数。

15. 如权利要求 14 所述的燃料电池，其中 n 是从 1 到 5 的整数。

16. 如权利要求 14 所述的燃料电池，其中 m 是从 1 到 3 的整数。

17. 如权利要求 1 所述的燃料电池, 其中所述燃料是氢, 在外壳的阴极端或在外壳的阳极端刻出两组整体流动通道, 反应气在一组通道中流动, 电解质在另一组通道中循环。

18. 如权利要求 17 所述的燃料电池, 其中电解质流动通道对气体流动通道的长度比值在 1:5 到 1:1 之间, 相邻的电解质和气体流动通道之间的距离在 4 到 20mm 之间。

19. 如权利要求 1 所述的燃料电池, 其中催化剂层包括粘结在碳衬里层和/或质子传导膜上的催化剂颗粒, 其中所述催化剂颗粒包括在纳米尺寸无机粉末表面上的至多一个催化剂单层和在所述第一单层上的另外的一个或多个催化剂层, 其中所述催化剂单层作为成核位置。

20. 如权利要求 19 所述的燃料电池, 其中所述催化剂层的厚度在一个单层到 20 个单层之间。

21. 一种制备在如权利要求 19 或 20 所述的燃料电池中所用的催化剂层的方法, 所述方法包括在纳米尺寸无机粉末表面形成至多一个催化剂单层、在所述第一单层上形成另外的一个或多个催化剂层从而获得催化剂颗粒, 然后将所获得的颗粒粘结在碳衬里层和/或质子传导膜上的步骤, 所述催化剂单层作为成核位置。

22. 如权利要求 21 所述的方法, 其中催化剂包括 Pt 或最高含 90% 非贵金属的 Pt 基合金的纳米颗粒。

23. 如权利要求 22 所述的方法, 其中所述非贵金属选自 Co、Ni、Fe、Ag 及其组合。

24. 如权利要求 21 所述的方法, 其中所述纳米尺寸无机粉末是纳米尺寸的 SiO₂、TiO₂、Al₂O₃、Ag 或镍基合金。

25. 一种混合电源, 其包括根据权利要求 1 所述的燃料电池、DC 至 DC 转换器和可再充电电池, 其中所述燃料是燃料水溶液形式。

26. 如权利要求 1 所述的燃料电池, 其包括跨越电流密度为 15mA/cm² 或更少。

27. 如权利要求 1 所述的燃料电池, 其跨越电流密度为 5mA/cm² 或更少。

28. 如权利要求 25 所述的混合电源，其中在所述燃料电池中的电池数目是二或三，并且所述可再充电电池是锂离子电池。

29. 如权利要求 1 所述的燃料电池，其中阳极室或燃料槽包括气体出口，所述气体出口被气体渗透性疏水基底封闭，所述燃料电池工作时产生的 CO_2 从该基底处释放。

30. 一种用于控制水在如权利要求 1 所述的燃料电池中经由膜从阴极端回流到阳极端的设备，其包括水或燃料溶液液位传感器和空气或氧气压力控制元件，所述控制元件在所检测的水或燃料溶液液位下降时可以控制阴极室中的空气或氧气压力使之升高。

具有质子传导膜的燃料电池

技术领域

本发明涉及在连续过程中将燃料氧化反应所获得的化学能直接转换成电能的电池，特别涉及燃料电池。

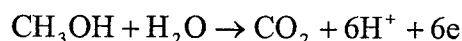
背景技术

燃料电池经常被描述为连续工作的电池或电化学发动机。燃料电池使用外部供给的燃料和氧气（或空气），并且只要维持燃料和氧气的供给就能连续产生电能。

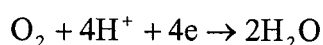
最典型的燃料电池是直接或间接类型的 H_2/O_2 燃料电池，其中氢在阳极氧化成 H_3O^+ ，氧在阴极还原成水。在直接类型中，按这样的方式使用氢和氧，即燃料在独立设备中产生。间接类型采用生成氢的装置，可使用各种燃料作为原料。

另一种燃料电池是有机燃料电池。在直接氧化电池中，将甲醇、甲醛或甲酸之类的有机燃料的水溶液不经任何预先的化学改性直接送入燃料电池中，其中燃料在阳极氧化，氧在阴极还原成水。

不同燃料电池的主要区别特征在于所用的电解质。NASA 的喷气推进（Prepulsion）实验室（JPL）开发出使用固态膜电解质的直接液体给料电池。例如，在美国专利 No. 5, 599, 638 和 No. 5, 773, 162 中可找到对 JPL 的燃料电池的详细描述。这些燃料电池的工作不需要任何酸性电解质，而是包括由质子交换材料，特别是由纳菲昂(Nafion™)(DuPont 制造)制成的固态电解质膜。在使用甲醇作为燃料时，甲醇在阳极的电氧化可表示为：



而氧在阴极的电还原可表示为：



在阳极产生的质子直接穿过电解质膜输送到阴极。电流的流动通过流经电池的离子和流经外部负荷的电子来加以维持。

发明内容

燃料电池实际应用开发的挑战在于通过采用具有可接受的寿命和性能的低成本元件来提高经济性。

因此，本发明在第一方面提供了一种燃料电池，其具有包括阳极和用于向阳极提供燃料的装置的阳极室、包括阴极和用于向阴极提供氧的装置的阴极室，以及放置在所述阴极和所述阳极之间的固态电解质膜，其中所述固态电解质膜是质子传导膜，具有直径小于 30nm 的微孔，所述膜包括：

(i) 5 体积%到 60 体积%、优选为 8 体积%到 30 体积%的对酸有良好吸收能力的不导电无机粉末，所述粉末包括纳米尺寸的颗粒；

(ii) 10 体积%到 90 体积%、优选为 30 体积%到 80 体积%的酸或酸的水溶液；以及

(iii) 5 体积%到 50 体积%、优选为 12 体积%到 40 体积%的与所述酸、氧和所述燃料化学相容的聚合物粘合剂。

典型地，在采用有机燃料时，提供燃料的水溶液。

在 WO99/44245 中描述了本发明的燃料电池所使用的固态质子传导膜。在这些膜中使用的聚合物粘合剂可选自聚偏二氟乙烯 [poly(vinylidene fluoride)]、聚偏二氟乙烯六氟丙烯 [poly(vinylidene fluoride)hexafluoropropylene]、聚四氟乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚磺酰胺、聚丙烯酰胺、聚氯乙烯、丙烯腈、聚氟乙烯、聚三氟氯乙烯(Kel F™)及其任意组合。

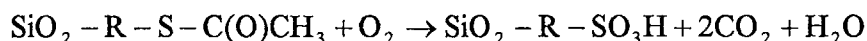
用于制备固态质子传导膜的无机纳米尺寸粉末可选自 SiO₂、ZrO₂、B₂O₃、TiO₂、Al₂O₃ 以及 Ti、Al、B 和 Zr 的氢氧化物和氧-氢氧化物及其任意组合。

如上所述，在本发明的燃料电池中所使用的质子传导膜还特别包括酸。典型地，膜微孔的直径小于 30nm，优选小于 3nm，更优选小于 1.5nm。在例如美国专利 5,599,638 中所描述的固态电解质膜中不存在自由形式

的酸，与之相反，在本发明的燃料电池中所使用的固态电解质膜包含捕获在膜微孔中的自由酸分子。可选地，也可包含与无机粉末结合在一起的酸分子。

因此，这样的 PCM 包括二氧化硅粉末优选纳米粉末制成的基底，由上述合适的聚合物粘合剂粘结，并且酸分子与二氧化硅化学结合在一起，从而减少或避免了将酸加入到燃料溶液中的需要。可用类似的方式使用其它纳米粉末。根据这样的选择，酸优选磺酸直接或通过选自 $-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-(\text{CF}_2)_n-$ 、 $-(\text{CF}_2\text{CH}_2)_m-$ 的有机片断 R、全氟芳基、聚氟芳基、全氟苯乙烯、聚氟苯乙烯和类似的有机片断与无机纳米粉末化学结合在一起，其中 n 是从 1 到 10 的整数，m 是从 1 到 5 的整数，并且有机片断中高达 50% 的氢或氟原子被氯原子取代。

在下文中描述形成与二氧化硅结合在一起的磺酸基团的非限定性工序：在纯水中将纳米尺寸的二氧化硅粉末煮沸两个小时，使粉末表面富含 OH 团。然后将水合粉末浸入 $\text{CH}_3\text{COSR-Si}(\text{OCH}_3)_3$ 或 $\text{CH}_3\text{COSR-SiCl}_3$ 类型的氯代 (cloro)、甲氧基或烷氧基有机硫硅烷 (organic sulfur silan) 溶液中，其中 R 是以上所列有机片断的一种。硅烷与二氧化硅粉末表面的 OH 团反应，形成一个有机硫硅烷单层。然后粉末在空气中氧化，硫代乙酸酯基团转变成磺酸基团。该步骤用以下公式描述：



在 90℃ 下所获得的化学结合的磺酸在强酸中是稳定的，因此可取代原来的 SiO_2 用来制备燃料电池应用的 PCM。

阳极和阴极包括催化层，并且任选地包括多孔衬里层。例如，阳极使用的优选催化剂是纳米尺寸的铂-钌粉末，而阴极使用的优选催化剂是纳米尺寸的铂粉末及其与非贵金属(例如 Ni、Co 和 Fe)组成的合金。在这些合金中，铂与金属的比 (Pt:M 原子比) 在大约 1:3 到大约 3:1 之间。

根据本发明，可使用多种与电池硬件和两个电极的催化剂相容的低蒸汽压的酸。

衬里层优选由碳制成。该层是多孔的，用于支撑并同时在外壳和催化剂粉末之间形成电接触，而其自身与膜相连。

用于使燃料循环经过阳极和用于使氧或空气流过阴极的装置也包括用于从阳极端抽出二氧化碳、未使用的燃料和水以及用于从阴极端抽出未使用的氧和水的装置。

与现有技术相比，根据本发明的燃料电池的一个优点是使用易于湿润的膜。因此，没有必要如同从 US5, 952, 119 到 Wilson 所证明的现有技术燃料电池那样开发保持膜潮湿的特别装置，现有技术提及“在聚合物电解质膜燃料电池中获得理想性能的一个主要挑战是实现离聚物膜结构的有效水合”。Wilson 建议通过使用亲水性芯将液态水通过毛细作用吸到膜上来解决这个难题。由于本发明的燃料电池没有湿润问题，因而可节省这样的芯并简化电池结构。

根据本发明的一个实施方案，本发明的燃料电池是 H_2/O_2 燃料电池，其中在阴极室或阳极室中刻出两组整体流动通道。在该实施方案的一组通道中流动着反应气，在另一组通道中循环着电解质。

根据本发明的另一方面，提供了一种改善直接氧化燃料电池的方法，该方法包括以下步骤：

(a) 使电池在 0.6 到 1.3V 的反转电压下工作一段时间 T。

优选地，时间周期 T 在 1 到 100 分钟之间。在电池老化或电池受到高浓度杂质损害时优选采用更长的时间周期 T。

优选地，电压在 0.6 到 1.3V 之间。

本发明者在燃料电池 3500 小时的工作时间中采用该改善的步骤 10 次，每次 1 到 30 分钟，发现电池电压的改善达 50 到 100mV。

本发明也提供了一种制备燃料电池所用的催化剂层的方法，所述方法包括在纳米尺寸无机粉末表面形成至多一个催化剂单层，该单层作为成核位置，在所述第一单层表面形成其它一个或多个催化剂层从而获得催化剂颗粒，并随后将所获得的颗粒粘结在碳衬里层和/或质子传导膜上的步骤。

根据本发明的另一方面，提供包括根据本发明的液体给料燃料电

池、DC至DC转换器和可再充电电池的混合电源。

根据本发明的另一方面，提供用于控制水在燃料电池中从阴极端回流到阳极端的设备，其包括水或燃料液位传感器和放在阴极室中的空气或氧气压力控制元件，并且燃料电池包括该设备。

根据本发明的另一方面，提供一种减少燃料电池中的跨越(crossover)电流的方法，所述燃料电池具有包括阳极和用于向所述阳极提供燃料的燃料槽的阳极室、包括阴极和用于向所述阴极提供给定压力的氧气的装置的阴极室、放置在所述阴极和所述阳极之间的固态电解质膜、水或燃料溶液槽、空气或氧气压力控制元件和用于检测所述燃料槽中燃料液位的传感器以及响应所述水或燃料液位的所述压力的控制装置，其包括以下步骤：

(a) 检测水或燃料槽中的水或燃料的液位；

(b) 在步骤(a)中所检测的水或燃料溶液的液位下降时，控制阴极室中的空气或氧气压力使之升高；

从而减少跨越电流。

根据本发明的另一方面，提供一种低跨越电流密度的自由(free)直接氧化燃料电池，其中燃料溶液槽直接安装在阳极室上，燃料浓度在1%到40%(w/w)之间，槽体积(单位为ml)和电极面积(单位是 cm^2)的比值在3:1到30:1之间。

根据本发明的另一方面，提供一种与取向无关的直接氧化燃料电池系统，其包括

(a) 包括阳极、燃料进口和气体出口的阳极室；

(b) 包括阴极和氧气或空气进口的阴极室；

(c) 放置在阳极和阴极之间的电解质膜；以及

(d) 与阳极室相连的燃料槽，

其中

i) 所述燃料槽被可移动的阻挡层分成两部分，燃料槽的所述第一部分可装燃料或燃料溶液并与阳极室相连，燃料槽的所述第二部分将气体保持在高于大气压的压力下，或具有可封闭的气体进口；

ii) 所述气体出口采用气体渗透性疏水基底进行封闭;
所述阻挡层可将燃料或燃料溶液从燃料槽导向阳极室,而与燃料电池取向无关。

附图的简要说明

为了理解本发明以及看到如何在现实中实现本发明,现在通过非限制性实施例的方式并参照附图来描述多个实施方案,其中:

图 1 是多室燃料系统的图示。

图 2 是在氢/氧燃料电池中使用的整体气体-酸溶液流场系统。

图 3 是不同甲醇浓度的极化曲线图。

图 4 是不同酸的极化曲线图。

图 5 是添加剂对极化曲线的效果图。

图 6 是 PCM 微孔尺寸和热压温度之间的关系图。

图 7 是三次连续极化曲线图 (3M H₂SO₄+1M MeOH, 65°C)。

图 8 是具有整体气体-酸流场的 H₂/O₂ 燃料电池的图示。

图 9 是 H₂/O₂ 燃料电池的极化曲线图 (25°C, H₂ 和 O₂ 压力为 1 磅/平方英寸)。

图 10 是以 1M MeOH 溶于 3M 硫酸中形成的溶液进行工作的电池的极化曲线图。

图 11 是作为原电池工作的燃料电池的图示。

图 12 提供了根据本发明的一个优选实施方案的具有固态聚合物膜结构、经过改良的固体给料有机燃料电池的图示。

图 13 是根据本发明的一个实施方案的与取向无关的混合电源的图示。

详细描述

将参照附图描述并举例说明本发明的多个实施方案。

根据本发明的一方面,提供了一种改良的燃料电池。本发明改良的燃料电池包括阳极室、阴极室和固态电解质膜,该阳极室包括阳极和用

于向阳极供给燃料的装置，该阴极室包括阴极和用于向阴极供给氧气的装置，该固态电解质膜放置在所述阴极和所述阳极之间。这样的燃料电池及其工作方式在本领域是已知的。本发明试图采用质子传导膜作为电解质膜来改进现有技术的燃料电池，所述质子传导膜具有直径小于30nm的微孔，所述膜包括：

(i) 5体积%到60体积%、优选为8体积%到30体积%的对酸有良好吸收能力的不导电无机粉末，所述粉末包括纳米尺寸的颗粒；

(ii) 10体积%到90体积%、优选为30体积%到80体积%的酸或酸的水溶液；以及

(iii) 5体积%到50体积%、优选为12体积%到40体积%的与所述酸、氧和所述燃料化学相容的聚合物粘合剂。

通常对阳极、阴极和固态电解质膜进行热压以形成单一结构的元件。例如，电池所用的燃料可以是纯的有机液体燃料、有机燃料的水溶液、包括酸和有机燃料的水溶液或气体。在酸-燃料溶液中，可以使用多种与电池硬件和两个电极的催化剂相容的低蒸汽压的酸。这样的酸的非限制性的例子是：烷基磺酸、聚氟烯磺酸、全氟烯磺酸、芳基磺酸、聚氟芳基磺酸如聚氟苯、聚氟甲苯或聚氟苯乙烯磺酸、全氟芳基磺酸如全氟苯、全氟甲苯或全氟苯乙烯磺酸和类似的酸（其中高达50%的氢或氟原子被氯原子取代）、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 、苯甲基磺酸、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{HO}_3\text{S}(\text{CF}_2\text{CH}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2\text{CH}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{HO}_3\text{S}(\text{CF}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$ （其中n为0到9的一个整数）、Nafion™离聚物、磷酸、硫酸、氨基磺酸及其混合物。

根据本发明，可以向酸-燃料溶液中添加可溶解的催化剂如镍、钴或铁的大环络合物。这样的络合物可以促进燃料的氧化和/或氧的还原。固态电解质膜是具有微孔的质子传导膜(PCM)，微孔的直径通常小于30nm，优选小于3nm，更优选小于1.5nm。所述膜包括纳米尺寸颗粒的无机粉末、酸或酸的水溶液和聚合物粘合剂。无机粉末不导电，对酸有良好的吸收能力，并构成膜体积的5%到60%，优选8%到30%。酸或酸的水溶液构成膜体积的10%到90%，优选30%到80%。膜6的酸是燃料-酸溶液的酸。聚合物粘合剂构成膜的5-50%，优选12-40%，

并且与膜的酸、氧气和电池中使用的燃料化学相容。

在下文中详细地表明了本发明的燃料电池所使用的 PCM 与现有技术的 Nafion™ 膜相比传导性更好，对甲醇或其它燃料的跨越更低。同时也表明本发明的 PCM 具有优于 Nafion™ 的 PCM 的优点，即不受重金属杂质的影响，并且可在高于 100℃ 或低于 0℃ 的温度下工作。此外，本发明的 PCM 的成本也比 Nafion™ 的成本低约两个数量级，因此降低了整个燃料电池的价格。

本发明还提供了对燃料电池的以下改进：

提高了燃料电池的效率

在本节中我们描述提高燃料电池的效率的几种技术。在研究本发明的燃料电池时发明了这些技术，其中有一些也可用于改进现有技术的燃料电池。

本领域已知降低燃料电池效率的一个因素是燃料跨越，即不希望的燃料分子穿过电解质膜渗透到阴极室，因此降低了燃料电池的工作电势。已知跨越速率正比于燃料穿过固态电解质膜的渗透率并随浓度和温度的升高而增加。

发明者发现使用本发明的具有尺寸小于 1.5nm 的微孔的燃料电池是减小跨越电流的一个途径。例如，Nafion™117 膜（具有 3 - 4nm 的微孔）在 1M 甲醇中 60℃ 下的跨越电流密度是 140mA/cm²，而在本发明中所使用的 PCM（具有尺寸小于 1.5nm 的微孔）65℃ 下的跨越电流密度是 18.5 - 25mA/cm²，75℃ 下的跨越电流密度是 31.8mA/cm²。

发明者还发现通过改变膜的性质，如微孔尺寸直径和微孔颈部直径，能进一步降低固态电解质膜对液体燃料的渗透率而对传导性仅有微小的影响。可通过在这些微孔中填充质子传导材料或在燃料酸溶液中添加盐来实现这样的改变。因此在本发明的优选实施方案中，固态电解质膜的微孔被部分填充有质子传导材料。本发明的另一个优选实施方案中固态电解质膜还包括盐。其它的 PCM，如 Nafion™ 也可以采用质子传导材料部分填充其微孔从而受益。此外，还发现通过采用 Na₂SiO₃ 溶液

填充 PCM 的微孔以及在硫酸中水解硅酸盐从而在微孔中形成水合二氧化硅或硅酸的纳米颗粒，可以进一步减少燃料跨越。可选地，这样的效果也能通过采用如 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 或 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 的杂多酸 (polyhetroacid) 填充微孔并且优选热压 PCM 以减小微孔颈部的尺寸并将酸封在微孔中来实现。

也可通过降低燃料的浓度或选择分子尺寸大于甲醇从而扩散系数更小的燃料来减少燃料跨越。这样的已知燃料的例子有甲酸甲酯 (methylformat)、甲酸乙酯 (ethylformat)、二甲氧基甲烷、三甲氧基甲烷和三氧杂环己烷。

发现通过在酸性燃料溶液中添加盐如可溶解的有机磺酸盐可以进一步减少本发明的燃料电池中甲醇的跨越，有机磺酸盐例如有：苯磺酸钾或优选是水合物形式的锌、铝、钾、钠、钴、锰、镍、铯或镁的硫酸盐。典型的盐添加量为酸对盐的摩尔比在 1:10 到 10:1 之间。优选选用那些阳离子和阴离子对电化学反应不敏感的盐，如碱金属、碱土金属、锌和铝的硫酸盐。根据本发明的这一方面，选用盐的其他考虑是优选与氧、催化剂和燃料相容并且在干燥时不会形成导电残渣的盐。它们优选具有高脱水温度，这表明其与水的键合力强。这样的水合物及其分解温度 (括号内) 的例子有 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (280°C)、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (86°C)、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (150°C)、 NiSO_4 、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (96.8°C)、 $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (280°C)。碱金属硫酸盐如 Cs_2SO_4 和 Na_2SO_4 具有高溶解度并可降低水的蒸汽压。因此使得燃料电池可在高于 100°C 的低压下使用。硫酸铵具有高溶解度但可能分解缓慢，因此也可在低温下使用。在燃料溶液中添加盐的另一个优点是一些盐在高温下能起到熔融水合物的作用，并降低水的蒸汽压，从而使得燃料电池可在高于 100°C 的温度下工作。由于在高温下可以产生蒸汽，使得可以同时产生热量和电力并导致更高的能量转换效率，因此高温下工作是有优势的。此外，在高温下工作的燃料电池可以容忍更高的 CO 浓度并且对昂贵的催化剂需要量更少。值得注意的是，除了在燃料中添加的盐，燃料溶液中的酸有助于使用酸性燃料溶液的燃料电池在水并非液态的温度下工作。例如，含 27% H_2SO_4

的溶液在-27℃结冰。

对重金属的敏感性

如上所述,本发明的燃料电池所使用的 PCM 不会受重金属杂质影响,而 Nafion 对重金属杂质非常敏感。例如,500ppm 的铬将 Nafion 基膜的电导率从 0.1S/cm 到 0.013S/cm 减小 8 倍(Warthesen and Shores Extended Abstract Vol. 33rd)。相同浓度的对电导率的影响与铬相似的铁对本发明所使用的 PCM 的电导率的影响并不明显。所检测的 PCM 包括 24% (V/V) 作为粘合剂的 PVDF (聚偏二氟乙烯)、16% 作为无机纳米粉末的 SiO₂ 和 60% 3M 的硫酸。不含铁杂质时的电导率为 0.18S/cm,而在含 500ppm 硫酸铁时测量的结果是 0.17S/cm。本发明所使用的 PCM 的这种特性非常重要和独特,因为它使得可以使用含非贵金属或 Pt 与非贵金属 (M) 如 Fe、Ni 或 Co 组成的合金的催化剂。发现 Pt-M 合金是氧还原的更好的催化剂,并且 Pt-M 的优选比例在 1:3 到 3:1 之间。这些结果也使得使用超合金和低腐蚀不锈钢合金之类的金属作为燃料电池的硬件和外围子系统成为可能,同时影响膜电导率的危险更小。

催化剂层的制备

用于空气(氧气)阴极的催化剂通常是 Pt 或 Pt 合金的纳米颗粒(优选为 2-5nm),而在甲醇阳极所使用的催化剂是纳米尺寸颗粒(优选为 5-10nm)的 Pt-Ru 合金。然而,为了节省昂贵的贵金属的花费,有可能使用基于非贵金属(如 Ni、Fe 或 Co)的合金并采用通常的电化学或化学工艺在其表面涂布所需的贵金属催化剂。这样的催化剂层的厚度可在小于一个单层到 20 个单层之间。

长时间工作后,催化剂颗粒和碳载体基底之间失去粘结从而导致燃料电池的降解。考虑到这一点,本发明提出将纳米尺寸催化剂粘结在纳米尺寸陶瓷粉末上,并随后将所获得的颗粒粘结在碳衬里层上和 PCM 上。做这件事的一个好方法是使用公知的商业化的无电工艺。根据该工艺,在第一步中,通过将粉末浸入包含预定催化剂盐含量的溶液中,使

得至多一个单层的催化剂盐（如 PtCl_4 、 RuCl_3 等）吸附在纳米尺寸的水合二氧化硅粉末上。然后，在第二步中，在合适的 pH 值和温度下添加适量的还原剂如甲醛、甲醇、甲酸或次磷酸盐，以形成粘结在陶瓷粉末表面上至多一个单层的催化剂。该单层提供了进一步沉积的成核位置。随后，添加一种或多种催化剂盐和更多的还原剂，形成最终尺寸的催化剂颗粒。对于甲醇阳极，优选形成 Pt - Ru 合金催化剂层或形成两个原子比为 1:10 到 10:1 的 Pt 在 Ru 之上或 Ru 在 Pt 之上的相邻层。其它元素如 Sn、Os、Ni 也可添加到催化剂层以进一步改善燃料氧化动力学特性。按同样的方式，可制备用于氧气阴极的由 Pt 或 Pt 与 Co、Ni、Fe 或 Ag 的纳米尺寸合金组成的催化剂层。

本发明也对氢/氧燃料电池进行了改进，该电池使用了根据 WO 99/44245 的 PCM，其用酸溶液作为电解质，取代了现有技术的 Nafion™ 基电解质膜。根据这样的改进，设计了新的整体气体 - 酸溶液流动系统（如图 2 所示），以防止燃料电池工作时电解质浓度的变化。在该系统中，与燃料电池中通常采用一组流动通道相反，在电池外壳中刻出了两组整体流动通道 100 和 110。在一组通道中流动着反应物氢气，而在第二组通道中循环着酸的水溶液（即电解质）。在整体流场系统中，电解质的压力可以等于、高于或低于反应气体压力。如果有必要防止反应气体渗入电解质的流动通道，则可以采用较高的电解质压力。相反，如果有必要防止电解质渗入气体流动通道，则可以采用较低的电解质压力。如果两种效果都不需要，则可以采用电解质和反应气体的压力相同。

在制备燃料电池外壳中的整体流场系统时，通常相邻的电解质和气体流动通道之间的最大许可距离是膜毛细力的一个因子。电解质流动通道对气体流动通道的比率通常决定于独立系统优化和供给电解质的需要与供给反应气体的需要之间的相对比较。

图 2 示意地表示整体流动系统。反应气体即氢气流经通道 100（从 1A 处流入，从 1B 处流出），而电解质在通道 110 中循环（从 2A 处流入，从 2B 处流出）。在图 2 所示的流动系统中，电解质流动通道相对于气体流动通道的比率为 1:2，相邻的电解质流动通道和气体通道之间

的最大距离是 8mm。

本发明的整体流场系统可在阳极端或阴极端或两端形成。

整体流场系统也可作温控系统的一部分或除水系统的一部分(通过由温度梯度控制水蒸汽压力)。

混合电源

直接甲醇燃料电池 (DMFC) 和液体给料燃料电池 (LFFC) 是低功率电源。然而, 移动电话、计算机和小型电动交通工具之类的设备在短时间内需要大的功率。为了这些应用和类似的一些应用, 可以组合本发明的燃料电池和在需要时提供大功率的小型大功率可再充电电池。特别地由于跨越电流很小, 这样的组合比现有技术的混合电源有优势。今天的 DC 至 DC 转换器可从 0.7V 开始工作。结果就有可能通过 DC 至 DC 转换器将少至两个或三个燃料电池与电池相结合 (串联结合)。如果跨越电流密度足够小, 假定为 15, 优选 $5\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更小, 这样的混合电源不需要经常添加燃料。因此, 这样的混合电源优选采用低跨越电流燃料电池如本发明的燃料电池。燃料电池对电池进行充电并提供低功率需求, 同时大功率电池提供高负荷。所需少量燃料电池使得可以使用平面薄型燃料电池系统。

例如, 可采用由两个以串联方式结合的薄型甲醇燃料电池、DC 至 DC 转换器和小功率锂离子电池相连接所构成的混合电源给移动电话供电。

水平衡机制

在任何基于质子传导膜的燃料电池中, 穿过质子传导膜的每一个质子携带大约三个水分子。在 DMFC 中, 穿过膜的 6 个质子携带一个甲醇分子。这意味着每一个氧化的甲醇分子的质子带走 18 个水分子。

这一现象导致水的严重损失。通常, 为了减小水的损失, 收集并循环利用燃料电池排出的水。这里提出一种减小水损失的新方法。人们发现在阴极室中采用超量的压力会引起甲醇跨越的减少。每 0.1 大气压的

超量气压引起跨越电流减少大约 10% (例如, 在 1M 甲醇和 60°C 下, 从 70mA/cm² 到 63mA/cm² 减少了 7mA/cm²)。这可由从阴极端向阳极端的燃料溶液的水流来解释。当水和甲醇的比率大约为 53:1 时, 这种效应导致的水回流相当于 7×53 或 371mA/cm², 或相当于 0.371×10^{-6} 摩尔/sec·cm² 的水通量。这种效应可在任何包括质子传导膜的燃料电池中作为水返回机制而被所利用。在稳定状态下, 质子电流等于外部负荷电子电流, 而质子携带的水通量则要大三倍。结果, 负荷为 100mA/cm² 时水通量等于 300mA/cm², 压力超出 0.1 大气压可足以使水从阴极端返回阳极端。可以在水 (或燃料溶液) 槽中安装水 (或燃料溶液) 液位传感器, 并且控制阴极室中的空气或氧压力以保持水 (或燃料溶液) 液位恒定。

本发明者发现了这样的设备来减少跨越电流。因此, 本发明提供包括溶液液位传感器和气压控制元件的设备; 所述气压控制元件能够响应由传感器检测的溶液液位以控制气压。特别地, 本发明提供具有阳极室、阴极室、水槽或燃料溶液槽、空气或氧气压力控制元件和传感器以及控制所述压力的装置的设备, 所述阳极室包括阳极和用于向阳极供给燃料的装置, 所述阴极室包括阴极和用于向阴极提供给定压力的氧气的装置, 所述传感器用于检测所述槽中的水或燃料的液位, 所述控制所述压力的装置通过响应所述水或燃料的液位来控制所述压力, 并提供一种在这样的燃料电池中减少跨越电流的方法, 该方法包括以下步骤:

(a) 检测水或燃料溶液槽中的水或燃料溶液的液位;

(b) 在步骤 (a) 中所检测的水或燃料溶液的液位下降时, 控制阴极室中的空气或氧气压力使之升高;

从而减少跨越电流。

无泵 DOFC

根据本发明的另一方面, 本发明也提供无泵的直接氧化燃料电池。现有技术的燃料电池的泵和阀用于从燃料容器向阳极室供应燃料, 但根据本发明的这一方面已不再需要。对这种供应的需要是因为现有技术的

跨越的水平需要大的燃料容器（由于大量的燃料在跨越中消耗掉了）。因此本发明提供了无泵的直接氧化燃料电池，如下文中实施例 5 所示，其中燃料槽直接安装在阳极背面（PCM 的反面）。为了使得这样的电池能够实际使用，跨越电流应当很低，典型地为 $15\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更少，优选为 $5\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更少，更优选为 $2\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更少。否则，燃料槽的尺寸就会大到不现实的程度，或者电池的寿命短到难以置信的程度。通过使用在 WO 99/44245 中所描述的那种 PCM 或使用依据上述建议对其改进了的 PCM，可以达到对低跨越电流的要求。

在室温下，在根据本发明的这一方面的供给了 3% 的甲醇的燃料电池中所测得的跨越电流密度小于 $5\text{mA}/\text{cm}^2$ 。 25cm^2 的电池可提供 300 到 600mA 的电流，而跨越电流为 125mA（在无负荷的条件下）。在将 300ml 的酸性燃料溶液槽安装在这样的无泵 DOFC 上时，溶液槽中装有（3% × 300ml）9gr 甲醇，可产生 45Ah 的电量。45Ah 的电量可供跨越消耗 720 小时。在这样的条件下，每周只要在燃料槽中一次添加几克甲醇，就可使其成为一种非常方便电源。

典型地，两个或三个这样的电池结合 DC 至 DC 转换器来使用，形成上述的混合电源。这样的混合电源便于用作移动电话和其它小型设备的电池充电器。对于实际应用，无泵 DOFC 具有跨越电流密度在 $1.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 到 $15\text{mA}/\text{cm}^2$ 之间的 PCM。燃料槽体积（单位为 ml）与电极面积（单位为 cm^2 ）之比优选在 1:3 到 1:230 之间。

与取向无关的燃料电池

当燃料电池应用于便携式设备如移动电话中时，应当将燃料电池设计成与取向无关，从而使得燃料与电池取向无关而能够从燃料槽到达电池。因此，本发明根据其另一方面提供与取向无关的直接氧化燃料电池，该燃料电池具有阳极室，所述阳极室具有阳极、燃料进口和气体出口，所述气体出口采用气体渗透性疏水基底来进行封闭；阴极室，所述阴极室具有阴极和氧气入口；在阳极和阴极之间放置的电解质膜；与阳极室相连的燃料槽，其中所述燃料槽由可移动的阻挡层分成两部分；所述燃

料槽的第一部分能盛燃料并与阳极室相连接，所述燃料槽的第二部分具有可封闭的气体入口，并且所述阻挡层能将燃料从燃料槽导向阳极室，而与燃料电池取向无关。

通常，所述燃料槽的第二部分充满压力高于大气压力的气体，因此该气体可以推动阻挡层从而使燃料流出燃料槽并流入阳极室。可选地，一直到开始工作，燃料电池的第二部分仅仅充满大气压力的空气，在工作状态，该第二部分充满在阳极室中燃料氧化所产生的从气体入口引出的 CO_2 。

这样的与取向无关的燃料电池也不使用泵，并且只需要少量的阀。在以下非限制性的实施例中更为详细地描述本发明。

实施例 1

a) 第一种燃料电池结构

燃料电池外壳由购自 Globetech Inc.的合成石墨板制造，在外壳内部刻出了流场。

采用铂-钌涂料(ink)涂在从 Toray™ Paper 处商购的碳纤维片上，形成阳极。制备了如下几种涂料：

1. A类，通过混合 600mg 的 Vulcan XC-72 (购自 E-Tek Inc) 上 60%Pt:Ru、60mg 的 Kynar 2801 PVDF、0.26ml 的碳酸异丙酯(PC) 和 1.5ml 的环戊酮制得；

2. B类，通过混合 600mg 的 20% Pt/10% Ru/Vulcan C-72 (购自 ElectroChem, Inc)、60mg 的 Kynar 2801 PVDF、0.38ml 的碳酸异丙酯(PC) 和约 1.5ml 的环戊酮制得；

3. C类，通过混合 600mg 的 20% Pt/10% Ru/Vulcan XC-72 (购自 ElectroChem, Inc)、60mg 的 Kynar 2801 PVDF、60mg 的 Aerosil 130 (购自 Degussa AG)、0.42ml 的碳酸异丙酯(PC) 和约 1.5ml 的环戊酮制得。

涂料经整夜的磁性搅拌之后用涂料刷在 Toray™纸上刷 3-4 层。

通过在特氟隆化的 Toray™纸上刷 Pt 涂料来形成阴极。该涂料通

过混合 600mg 的 Vulcan XC-72 (购自 E-Tek, Inc) 上的 80%Pt、60mg 的 Kynar 2801 PVDF、0.17ml 的碳酸异丙酯 (PC) 和大约 1.5ml 的环戊酮制得。

将 14.87g 粉末状的 Kynar PVDF2801-00 和 12.88gr 的大表面积、颗粒尺寸为 16nm 的二氧化硅 (>99.8%, Degussa) 与 150ml 的环戊酮和 21ml 的碳酸异丙酯 (PC) 相混合, 制得 PCM。将所获得粘性混合物的一部分倾注到 K 控制涂料机 (R K Print, Coat Instruments) 上, 使用刮涂法制造膜。让膜在室温下干燥几个小时, 从而获得高强度弹性透明膜。

使用二次蒸馏水清洗膜, 除去 PC。清洗之后, 将一层催化剂层 (Pt:Ru 或 Pt, 取决于电极) 涂在膜外侧。紧接这一步骤, 将膜在 60 °C 下浸入 30wt% 的 H_2SO_4 中达 1.5 小时或在室温下过夜。冷却之后将膜放置在 Toray 纸之间, 插入聚丙烯密封件并组装电池。采用 Solartron 型 SF 1260 AC 阻抗谱仪测量所获得的 $6cm^2$ 电池的阻抗, 发现小于 0.1 欧姆 (在 $25 \pm 3^\circ C$)。

通过在 70 到 130 °C 的温度之间热压在两张涂有合适催化剂的 Toray™ 纸之间夹有 PCM 而构成的三层结构来制造其它电池。

在燃料电池工作时, 含酸及 0.4 - 2 摩尔/升甲醇的水溶液以 1 到 20ml/min 的不同流速循环经过阳极 (采用蠕动泵类型的设备)。图 3 表示不同甲醇浓度下的极化曲线。

测试了以下酸和酸的浓度: 1-3 摩尔/升的 H_2SO_4 , 1:3 - 1:6 摩尔比的 $CF_3SO_3H:H_2O$ 和 40% (w/w) 的 PWA (即 $H_3PW_{12}O_{40}$) 水溶液。图 4 表示两种酸性水溶液的极化曲线, 1. 含有 3M 的 H_2SO_4 + 1M 甲醇和 2. 含有 1:6 (V/V) 的 $CF_3SO_3H:H_2O$ + 2M 的甲醇。

按同样的方式制作另外的燃料电池, 测试其它燃料, 如甲醛、甲酸、甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙二酸、甘油、乙二醇和乙二酸二甲酯。

b) 第二种燃料电池结构

通过在阳极端的流场和阳极 Toray™ 纸的两面上涂 Pt:Ru 涂料来制造第二种电池结构。进行这样的改进是为了提高每平方厘米的催化剂含

量。

实施例 2

采用两种测试方法测量跨越：

1. 采用燃料电池的常规结构，但在阳极用氮来代替氧，在阴极的 3M H₂SO₄ 中使用甲醇。所测得的电流（在 1V 下）是穿过 PCM 从阴极端向阳极渗透的甲醇氧化的产物。

2. 如同上面的方法 1，但两个电极涂上 Pt - Ru 涂料，并按和 1 中相同的方法计算跨越电流。

表 1 中总结了跨越电流。在 50℃、65℃ 和 75℃ 测量 1 摩尔/升甲醇的跨越。

(i) 表 1: 在不同温度和测试方法下的跨越电流密度（1M 甲醇和 H₂O 中的 3M 硫酸），包含 PCM 和 24%PVDF、16%SiO₂ (w/w)，在 70℃ 热压。PCM 厚度为 300 微米，孔隙率为 60%。

温度[℃]	测试方法 1		测试方法 2	
	电流密度 [mA/cm ²]	电池电压[v]	电流密度 [mA/cm ²]	电池电压[v]
50	26	1	13	1
65			18.5	1
75			31.8	1

对于第二种电池结构（在流场上有 Pt:Ru 涂料），在 65℃ 下对于 1 摩尔/升甲醇所测得的跨越电流（在 1V 下）是 25.5mA/cm²，在 65℃ 下对于 2 摩尔/升甲醇所测得的跨越电流（在 1V 下）是 58.3mA/cm²。

根据方法 1 在 65℃ 下对 0.1M 乙二酸进行测量，发现测得的跨越电流密度是 0.3mA/cm²。根据方法 1 在 65℃ 下对 0.1M 乙二酸二甲酯进行测量，发现测得的跨越电流密度是 6mA/cm²。

为了减少甲醇穿过 PCM 的跨越，在 70℃ 到 130℃ 之间的不同温度下热压 PCM。在液压机中在大约 40 大气压下进行热压 30 - 250 秒。从图 6 可以看出，采用 Quantachrome NOVA 2200 表面积分析仪测量的微孔尺寸分布因热压而变化很大。发现对于未加压的 PCM，大部分体积

的测试材料的微孔尺寸小于 3nm，而对于受过热压的 PCM，大部分体积的测试材料的微孔尺寸小于 1.5nm。这些纳米尺寸微孔对酸有很好的保持能力，并且足够小可以减少甲醇跨越。

添加剂对跨越的影响如表 2 以及图 5 中的极化曲线所示。所用的 PCM 由 24% (V/V) 的 PVDF、16% 在 70℃ 热压的 SiO₂ 以及 60% 的 3M 硫酸和添加的金属硫酸盐组成。PCM 厚度为 300 微米。

表 2: 添加剂对甲醇跨越电流的影响, 1M 甲醇, 65°C

添加剂	盐的浓度 [M]	跨越电流密度 [mA/cm ²]
MgSO ₄	2	10
ZnSO ₄	1	20.8
ZnSO ₄	2	11.2
Al ₂ (SO ₄) ₃	0.5	13.5
对照	0	25.5

实施例 3

为了改善性能, 采用纯金属催化剂代替碳载体催化剂来制造另一种甲醇燃料电池。按以下方法制备阴极催化剂涂料: 按以下重量比混合纳米 Pt 粉末 (铂黑, 购自 “Johnson Matthey”)、Teflon™ 乳液和 Nafion™ 的 5% 溶液: 60% 的 Pt, 25% Teflon 乳液和 15% 的 Nafion。首先通过 15 分钟的声处理将 Pt 粉末和 Teflon 乳液混合。在进行了两次声处理后, 将获得的涂料放在磁性搅拌器上至少一夜。

按以下方法制备阳极催化剂涂料: 按以下重量比混合 Pt:Ru 纳米粉末 (Pt:Ru 黑, 50%, 购自 “Johnson Matthey”) 和 PVDF: 91% 的催化剂粉末和 9% 的 PVDF。添加占催化剂体积 30–70% 的碳酸异丙酯, 然后添加环戊酮, 将获得的涂料搅拌至少一夜。

电极的制备: 将阴极催化剂涂料涂在特氟隆化的 Toray™ 碳纤维纸上达到 4mg Pt/cm²。逐层涂抹涂料 (浆糊状), 在涂上下一层之前让每一层干燥大约一小时。重复这样的操作, 直到获得所需量的催化剂。按同样的方式, 在未特氟隆化的 Toray™ 碳纤维纸上涂抹阳极催化剂涂料,

直到获得 $5 - 10\text{mg}$ 催化剂/ cm^2 。先用 3M 硫酸然后用水来清洗两个电极。

在 $85 - 130^\circ\text{C}$ 的温度范围内、在 $10 - 70\text{Kg}/\text{cm}^2$ 的压力下将阴极热压到 PCM 一侧上，其厚度为 $100 - 300\mu\text{m}$ 。在 PCM 的另一侧放上与阴极平行的阳极，从而完成整个电池的组装。

图 7 示出了这种燃料电池的三条连续极化曲线，条件如下： 1M MeOH 和 3M H_2SO_4 的溶液经阳极以 $9\text{ml}/\text{min}$ 的速率进行循环。氧在高于大气压力 0.25atm 的压力下循环经过阴极。电池的温度为 65°C 。厚度为 300 微米的 PCM 由 16% (V/V) 的纳米尺寸的 SiO_2 粉末、 24% 的 PVDF 和 60% 的微孔体积组成，所述微孔的典型直径是 1.5nm 。该电池证明可在 0.4V 下稳定工作超过 100 小时。工作了 100 小时之后，其电流变化小于 3% 。

根据与上述相同的工序但使用另一种阴极涂料制造了其它电池。该阴极涂料由 (重量%) $0 - 5\%$ 纳米尺寸的 SiO_2 、 $20 - 40\%$ 的 Teflon 和 $40 - 80\%$ 纳米尺寸的 Pt 粉末组成。图 10 示出了这些采用 1M MeOH 溶于 3M 硫酸中的溶液进行工作的电池的极化曲线。

通过以氮气代替氧气向阴极室给料 (在环境压力下) 和向阳极室供给有机燃料 - 酸溶液来进行不同温度下燃料跨越的测量。电池电压被反转；在跨越到阴极端的燃料被氧化的同时燃料电极释放出氢气。发现 1V 时流动的电流是燃料氧化的极限电流。

实施方案 4: H_2/O_2 燃料电池

我们在石墨外壳中刻出整体流场系统。在图 2 中示意描述了该系统。在该系统中，电解质流动通道对气体流动通道的比例为 $1:2$ ，相邻的电解质流动通道的最大间距是 8mm 。我们制造了在阳极端有整体流场系统的燃料电池系统。然后我们将燃料电池连接到与电解质循环系统相结合的气体供给系统上。这一系统按这样的方式建立，即氢气和电解质在整体流场系统中的压力相同。该气体/电解质供给系统如图 8 所示。

图 8 示出了具有外壳 210、阳极 220、阴极 230 和固态 PCM240 的 H_2/O_2 燃料电池。氢气供给系统 250 向燃料电池提供氢气。氧气供给系

统 260 直接（如图 8 所示）或经由电解质槽 270，提供氧气从而实现压力平衡。该电池还包括氧气清洗系统 280、电解质泵 290 和氢气清洗系统 300。我们所用的泵是蠕动泵，电解质是 1.5M 硫酸。

图 9 是该燃料电池在室温下（大约 25℃）且氢和氧的压力为 1PSI（高于大气压）时的极化曲线。电解质以 9ml/min 的速率循环。

实施例 5

低燃料跨越使得可以将本发明的燃料电池用作原电池的替代物。在这种情形下，不对燃料-酸溶液进行循环而是将它存贮在阳极端（室）的多孔碳基底中。例如，在不使用该燃料电池时，可以采用粘合带将空气进口处封闭起来。

图 11 示出了这种燃料电池的示意图，其具有 0.6mm 厚度的 Hasterlloy C-276™端盖 300、多孔无纺碳毡（或基底）RVC 100™（Carbone Lorraine）310、Toray™纸 320 和用于衬里层的特氟隆化的 Toray™纸 325、PCM330、空气进口 340、燃料溶液注入口 350、Teflon™密封环 360、用于容纳和密封整个组件的由收缩管制成的塑料外皮 370，所述碳毡一方面用作空气流场，另一方面用作燃料溶液的存贮室。按照实施例 3 中的所述工序，在 PCM 的阴极一面，在特氟隆化的 Toray™纸 325 上涂抹 5mg 纳米尺寸的 Pt 催化剂（购自 Johnson Matthey），形成催化剂层 380，同时按照实施例 3 中的所述工序，在阳极一面，在 Toray™纸 320 上涂抹 5mg 纳米尺寸的 Pt - Ru1:1（原子比）催化剂（Johnson Matthey）形成催化剂层 390。在 100℃温度和 40kg/cm²的压力下将两层 Toray™纸热压到 PCM 上 200 秒。组装好电池之后，经由燃料注入口 350（由粘合带封闭）注入含 1M H₂SO₄ 和 0.5M 甲醇的溶液，然后电池进行放电。电池的开路电压是 0.5V，提供几分钟 1mA/cm² 的电流。

在另一实验中，组装具有厚度为 4mm、位于阳极的背面的燃料槽、由 10%二氧化硅制成的 PCM、30%PVDF 和填充 3M H₂SO₄ 的平衡空隙的电池，该燃料槽组装好电池之后，经由燃料注入口 350（由粘合带

封闭)注入含 3M H₂SO₄和 1M 甲醇的溶液,然后电池进行放电。电池的开路电压是 0.65V,提供几小时 1mA/cm²的电流。跨越电流密度为 2mA/cm²。与现有技术的电池中可行的 3%到 6%相比,这样低的跨越值使得可以使用浓度为 1%到 40%的燃料溶液。

实施例 6: 与取向无关的 DOFC

图 13 示出了利用本发明多个方面的与取向无关的直接氧化燃料电池。该系统 1000 包括燃料电池 1100,其包括阳极室 1110、阴极室 1120、电解质膜 1200 和燃料槽 1300,所述阳极室 1110 具有阳极 1112、燃料进口 1114 和气体出口 1116,所述阴极室 1120 具有阴极 1122 和空气进口孔 1124,所述电解质膜 1200 优选根据 WO 99/44245 和/或本发明放置在阳极 1112 和阴极 1122 之间,所述燃料槽 1300 通过(液体)管线 1160 和阀 1162 连接到阳极室 1110,该燃料槽优选是可以任意使用的。燃料槽 1300 被可移动的阻挡层 1310 分成两部分:第一部分 1312 包含燃料(纯燃料或在溶液中)连接到阳极室 1110,第二部分 1314 任选地具有气体进口 1316,气体可通过该气体进口进入第二部分 1314 从而产生高于一个大气压的压力。可选地气体压力可由永久贮存在第二部分 1314 中的压缩气体来提供。阻挡 1310 可是任何已知的技术形式,如活塞或气囊(bladder)。可以将燃料从燃料槽 1300 通过管线 1160 和阀 1162 导向阳极室 1110,并且与燃料电池系统 1000 的取向无关。采用气体渗透性疏水密封(未示出)将气体出口 1116 封闭。阳极室 1110 还装备有燃料浓度传感器 1111,任选的燃料槽 1300 还任选地装备有燃料浓度传感器 1320。燃料浓度传感器 1111 和 1320 与控制器 2000 相连,所述控制器能够响应低于预定值的燃料浓度,指令燃料通过管线 1160 和阀 1162 从燃料槽 1300 流向阳极室 1110。在这种情形下,通常处于开启状态以将 CO₂ 气体释放到大气中的阀 1319 应当关闭。

DC 至 DC 转换器 1600 与燃料电池 1100 相连,也可与一个或多个其它燃料电池(未示出)相连,所述一个或多个其它燃料电池与燃料电池 1100 和 DC 至 DC 转换器 1600 串联。因此,根据本发明的系统实际

上是混合电源,可以向电池如电池 1700 充电或向便携式设备 1800 供电。

在图 13 所示的实施方案中,燃料槽 1314 的第二部分只充满大气,直到工作时充满来自气体进口 1316、由阳极室 1110 中燃料氧化所产生的 CO_2 。 CO_2 从阳极室 1110 经由管线 1150 和阀 1318 传送到燃料槽 1114 的第二部分。

如图 13 所示的与取向无关的燃料电池优选还装备有(优选是可以任意使用的)结构类似于燃料槽 1300 的水槽 1500。所述水槽实际上只在干热环境中或使用纯燃料(不是燃料溶液)时需要,在干热环境中水由于蒸发而损失,因此需要向系统中添加水。否则燃料槽包含足够的水用于电化学反应和由于蒸发造成的水的损失。

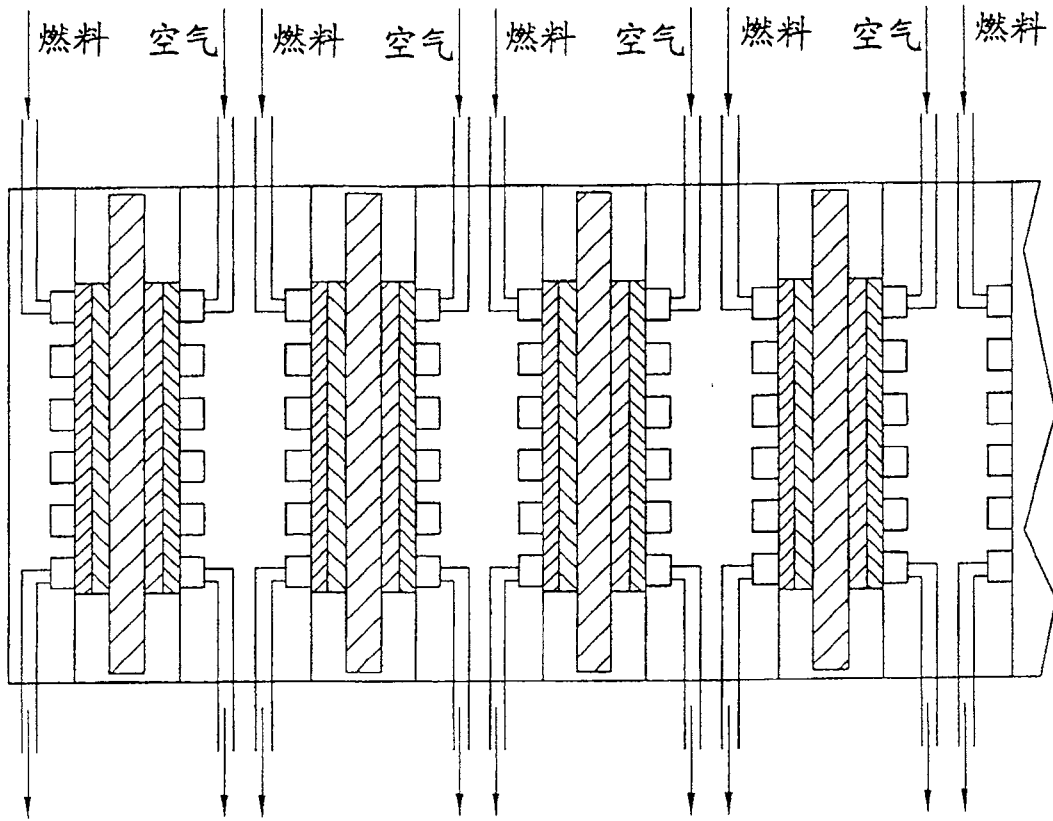


图 1

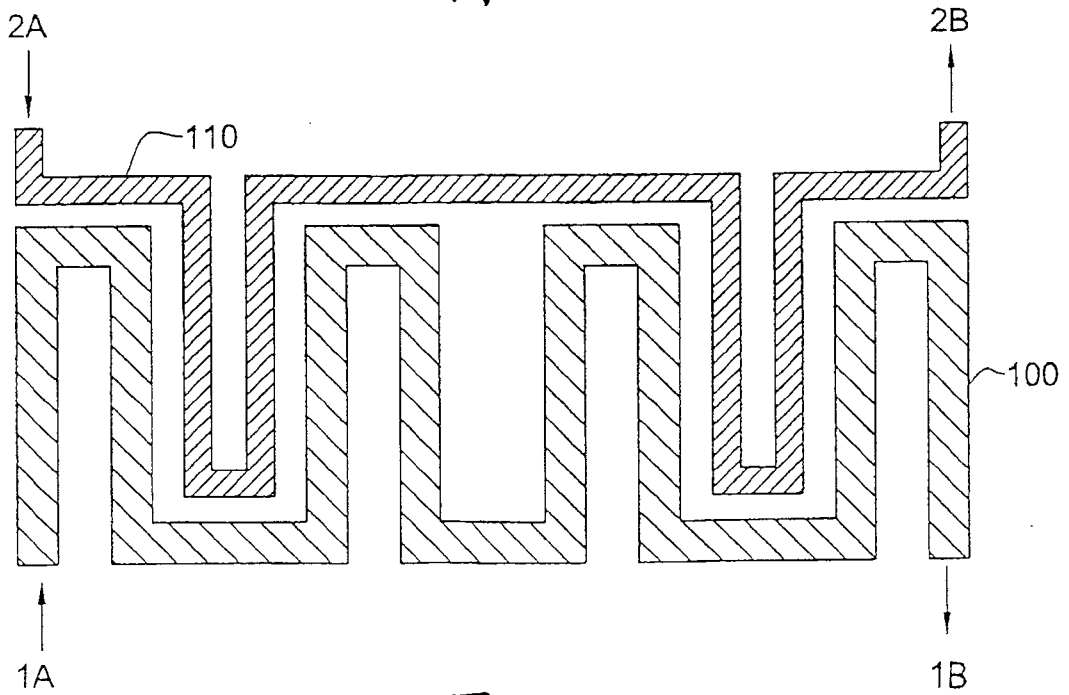


图 2

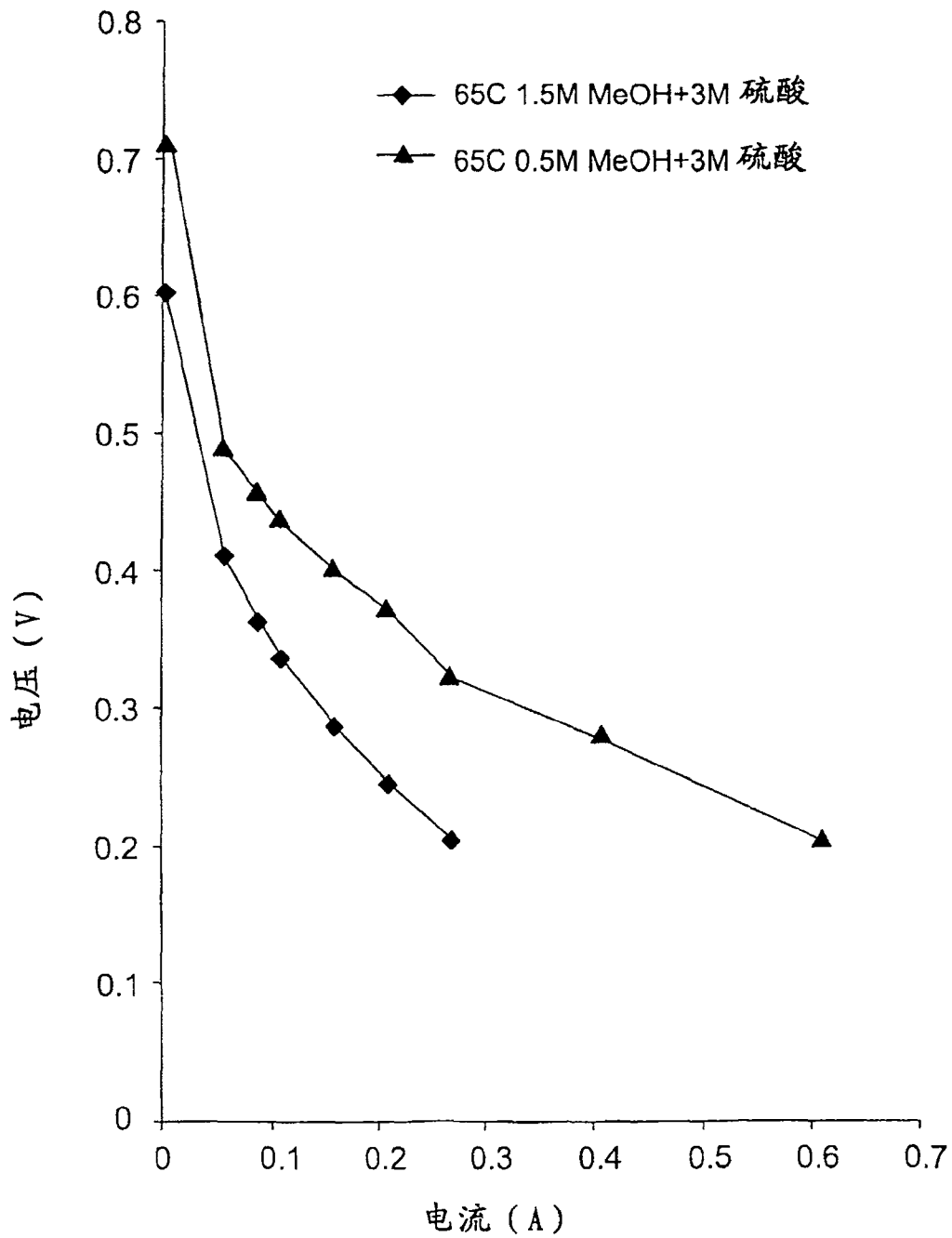


图 3

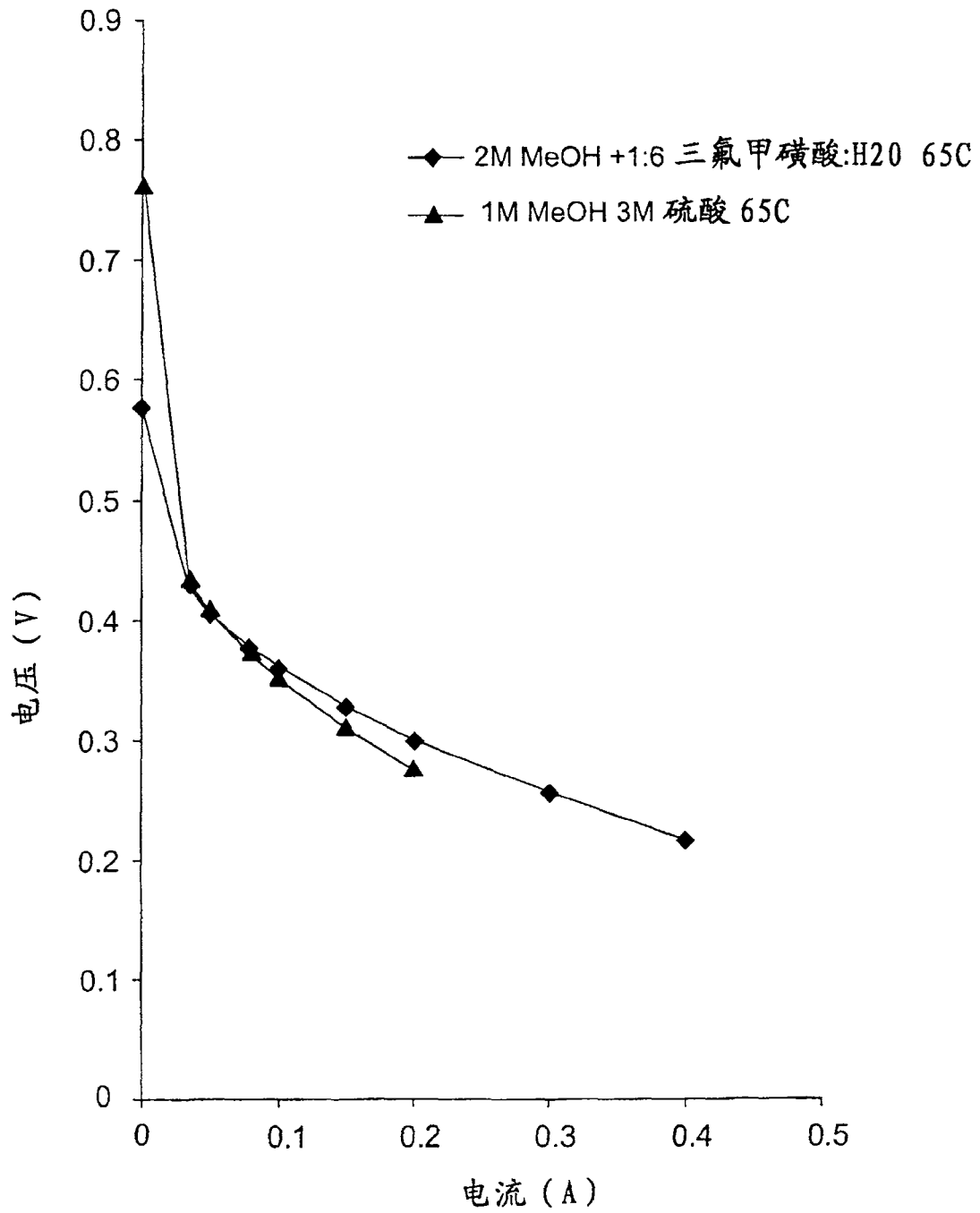


图 4

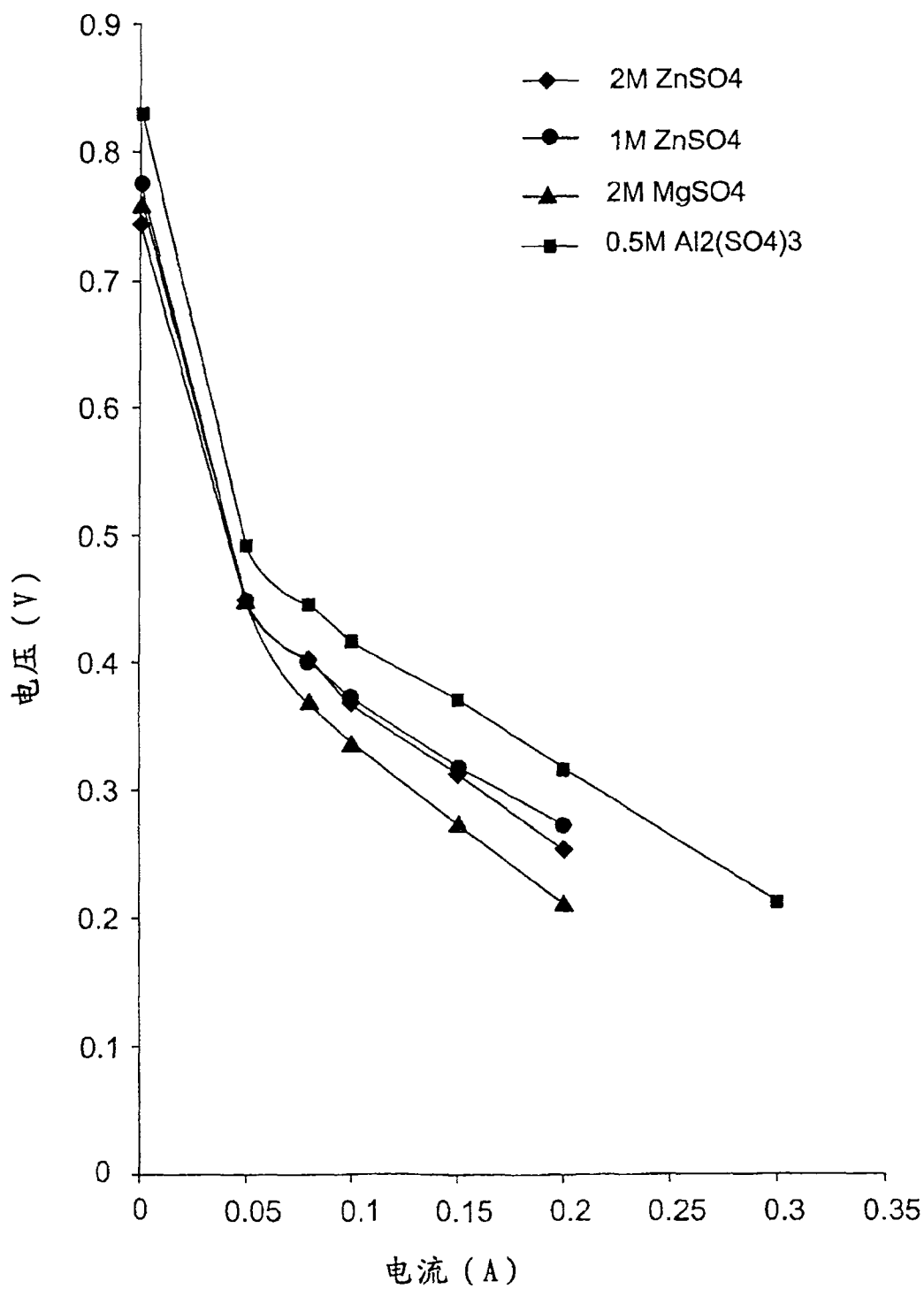


图 5

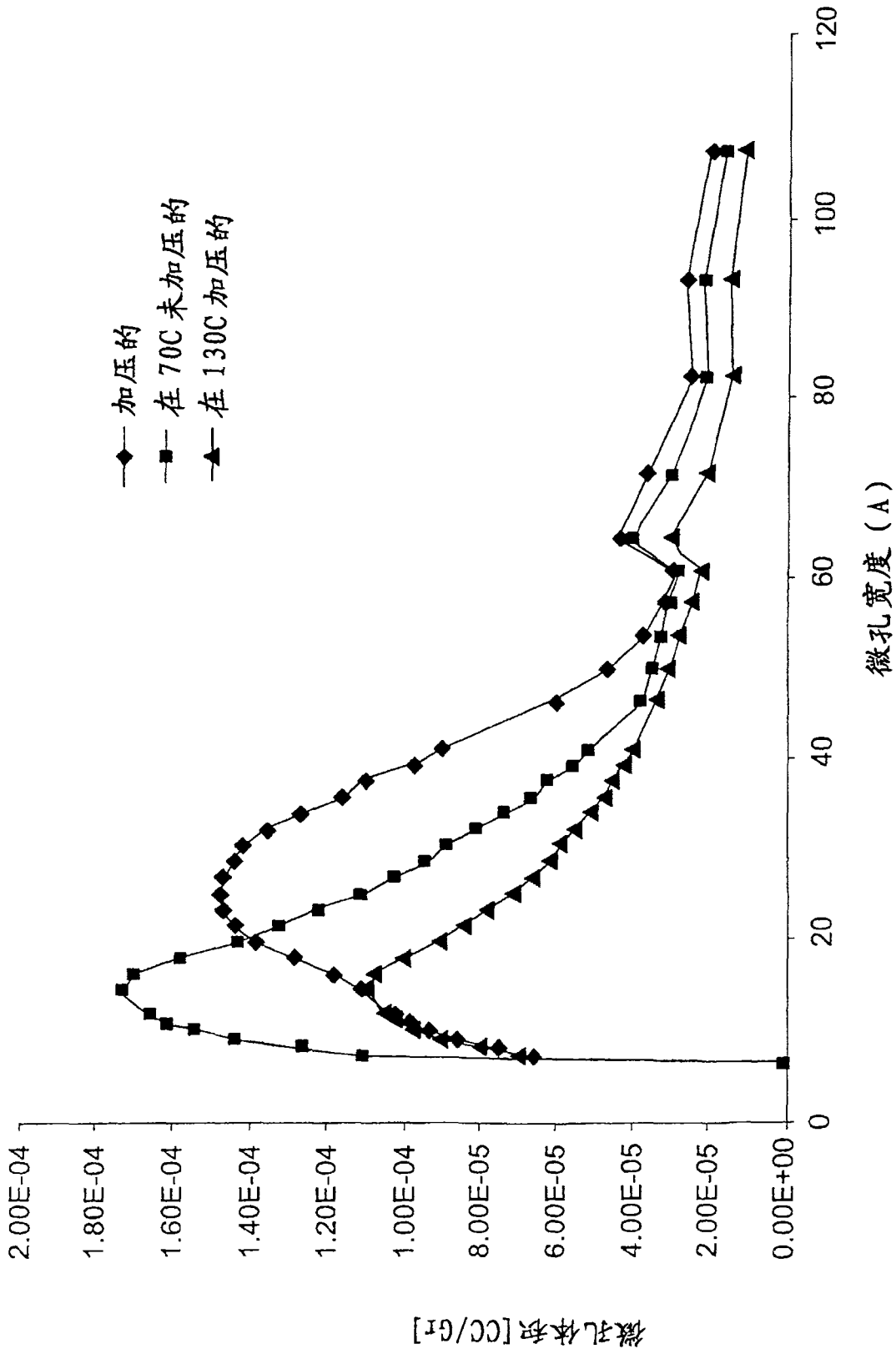


图 6

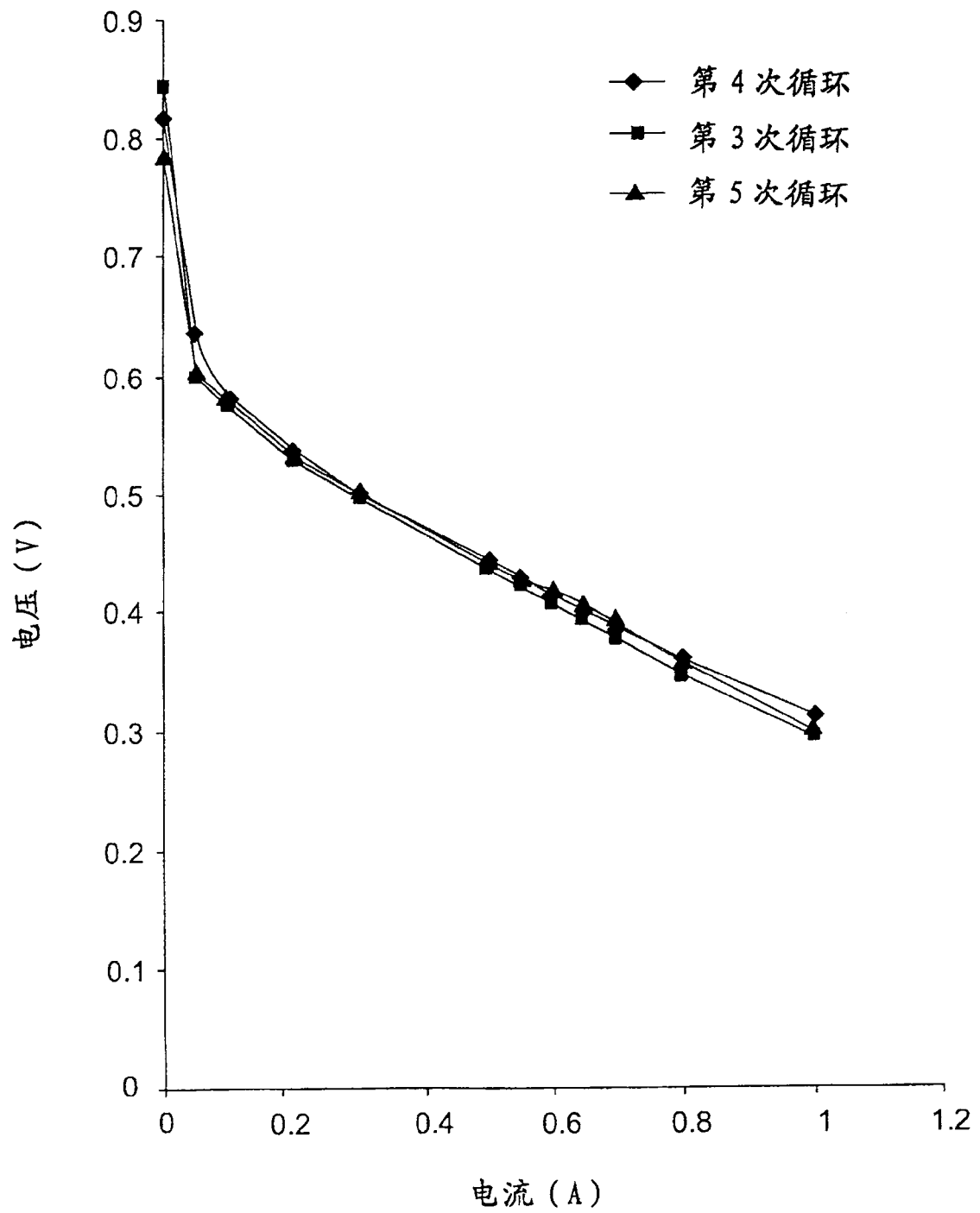


图 7

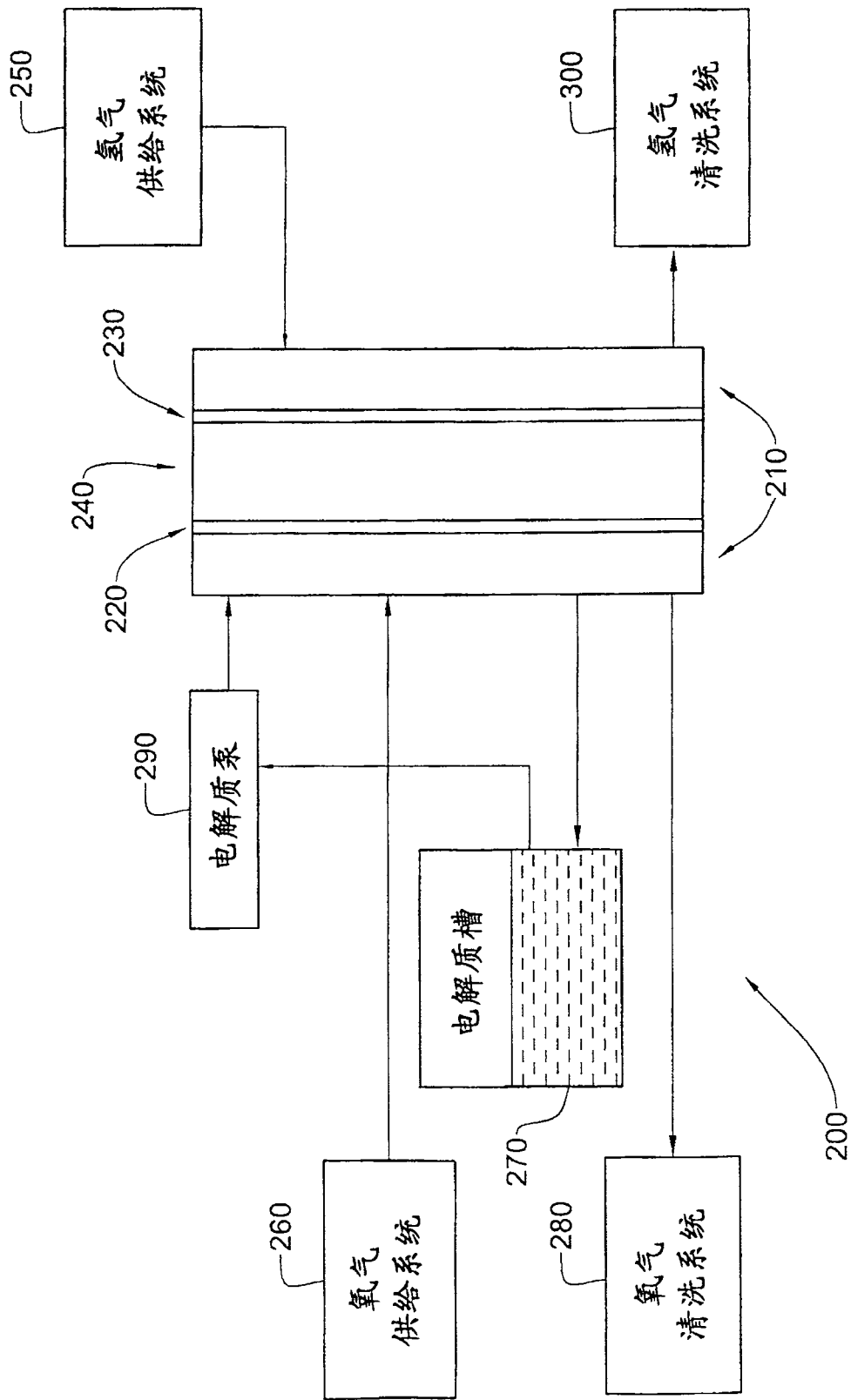


图 8

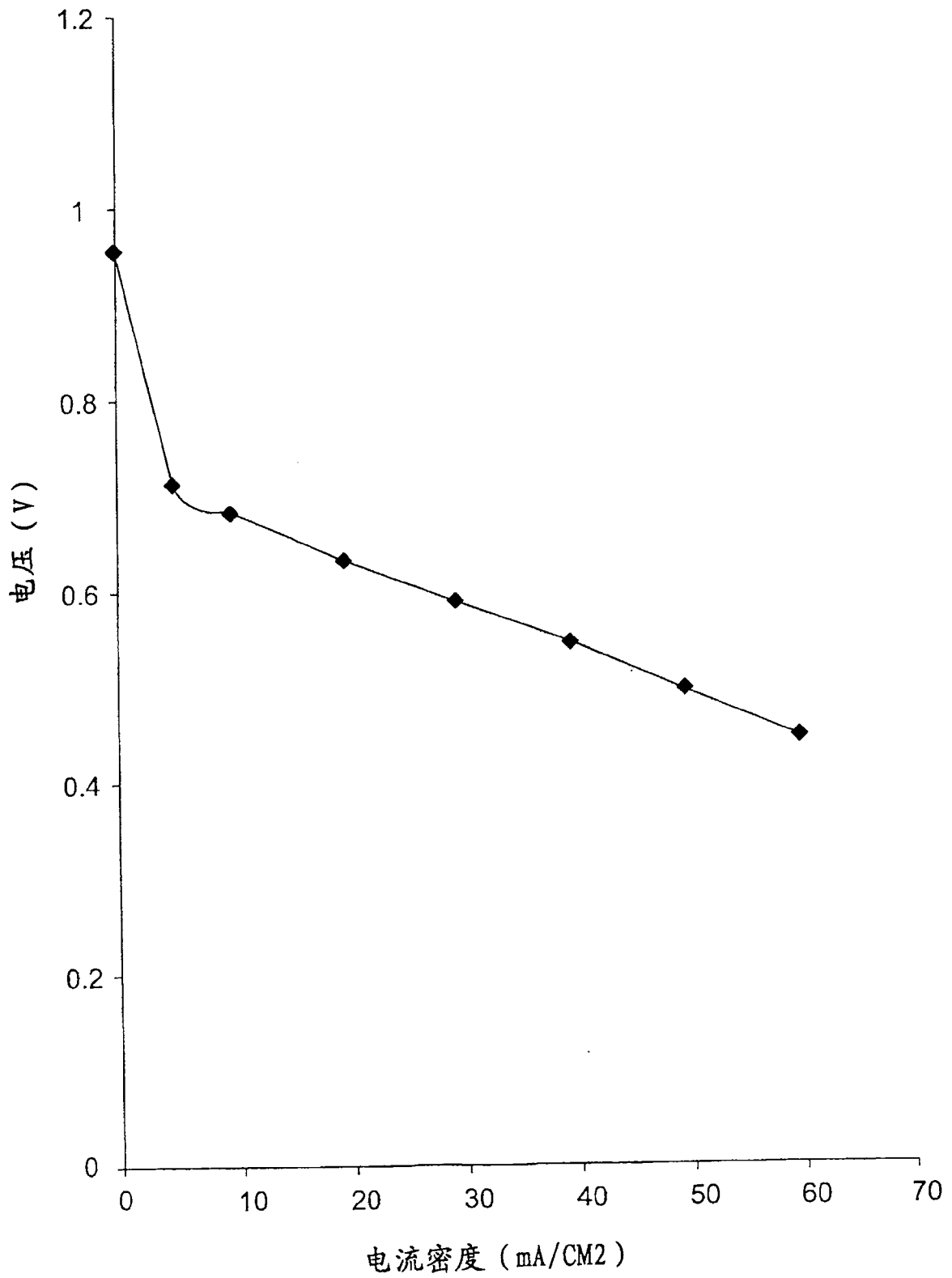


图 9

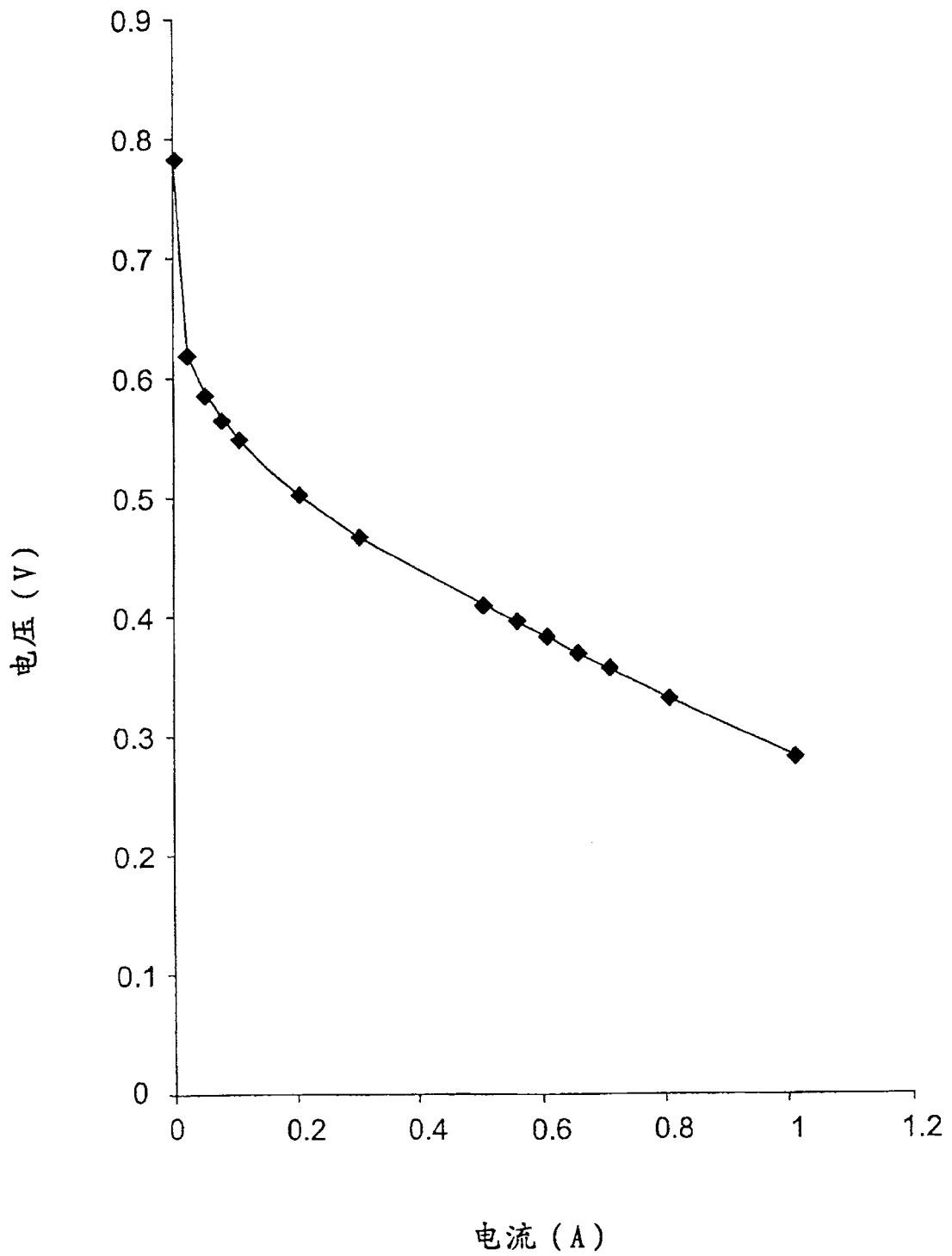


图 10

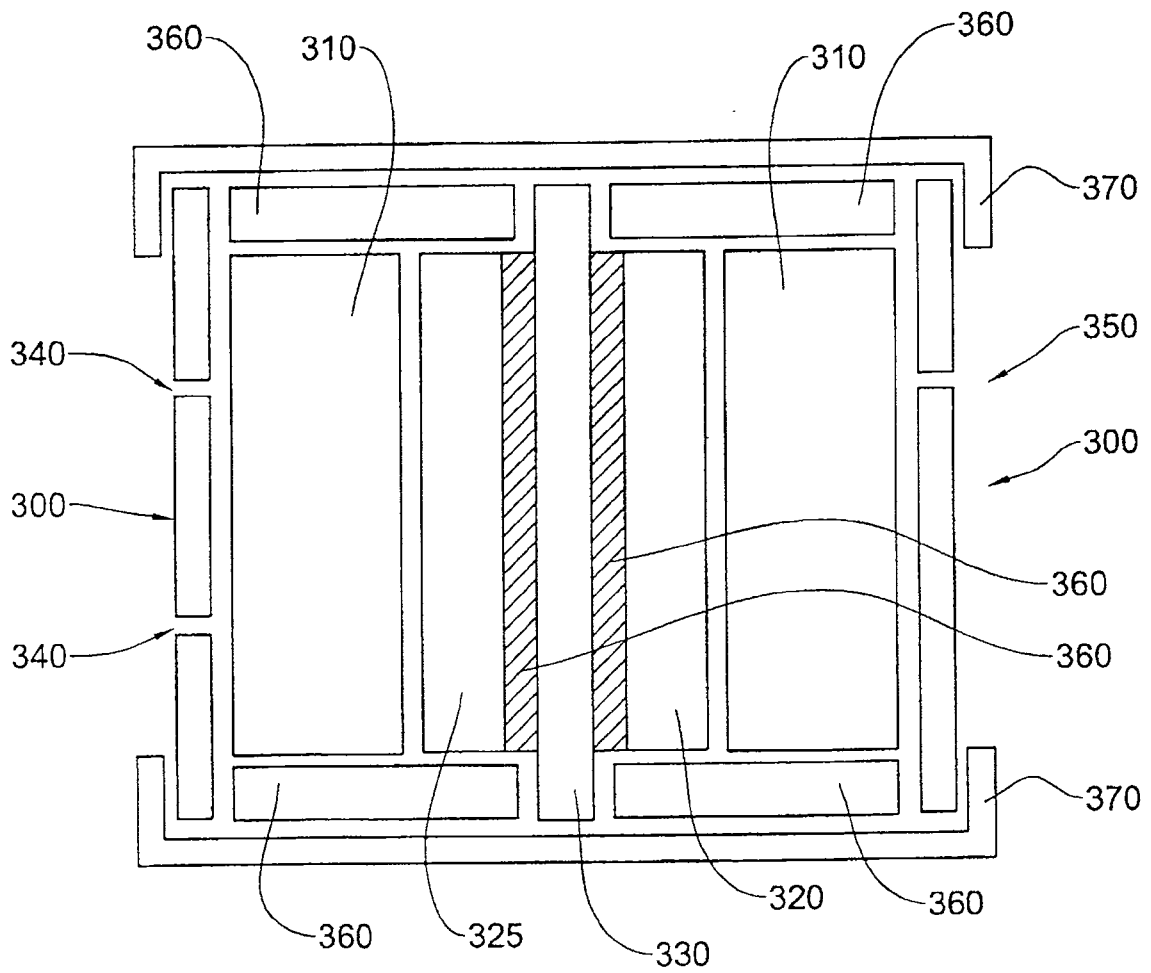


图 11

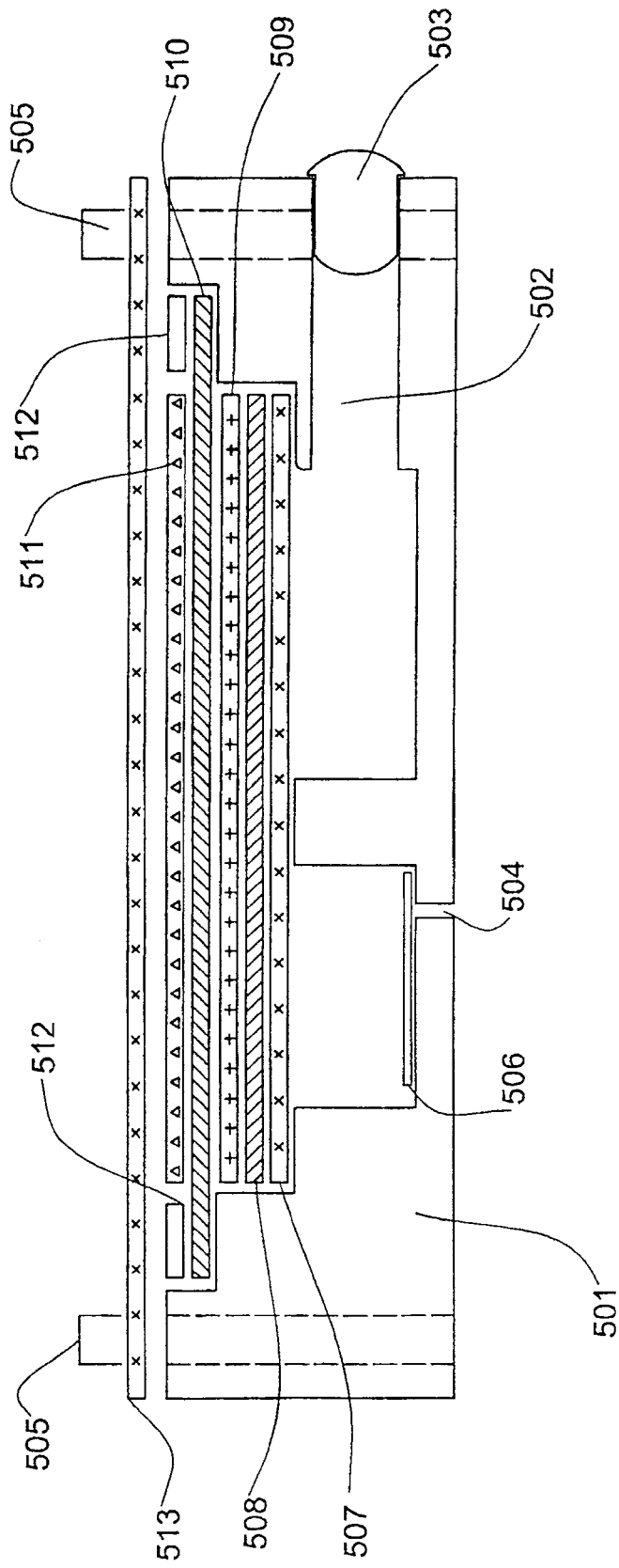


图 12

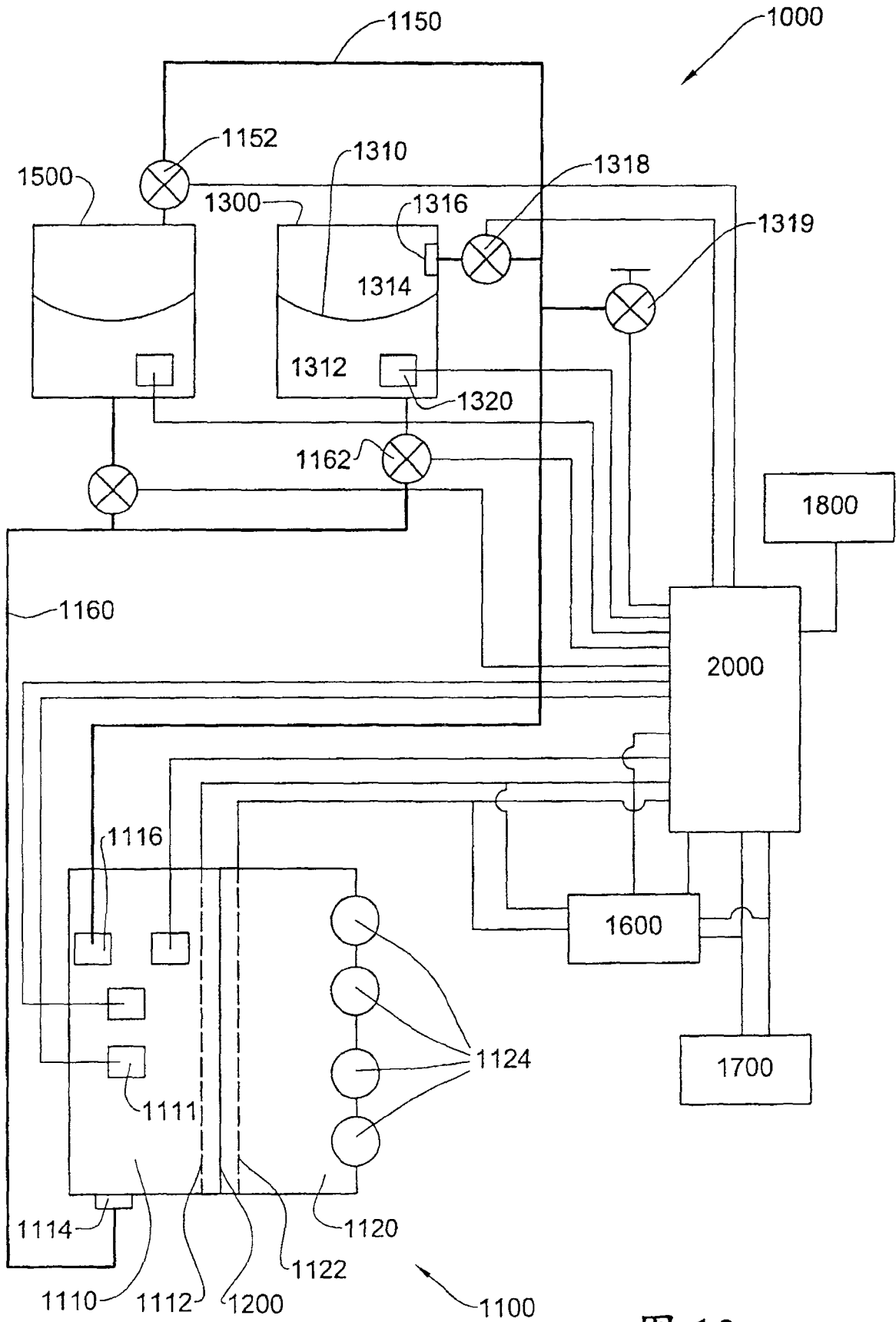


图 13